

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 05-032045

(43)Date of publication of application : 09.02.1993

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

C09K 9/02

(21)Application number : 03-191650

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1991

(72)Inventor : GOTO HIROSHI

**(54) HEAT-REVERSIBLE RECORDING SHEET****(57)Abstract:****PURPOSE:** To provide a heat-reversible recording sheet enhanced in light fastness.**CONSTITUTION:** In a heat-reversible recording sheet wherein a heat-reversible recording layer based on a microcapsule containing an electron donating color forming org. compound, an electron acceptive compound, a discoloring temp. control compound and a low volatile solvent and a binder is provided on a base material, any part of the heat-reversible recording sheet contains an ultrasonic absorber.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 26.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.05.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[JP,05-032045,A]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The thermoplastic record sheet characterized by which portion of this heat-reversible record sheet containing the ultraviolet ray absorbent in the heat-reversible record sheet which has the heat-reversible record layer which becomes considering the microcapsule which connoted the electron-donative coloration nature organic compound, the electronic receptiveness compound, the discoloration temperature control compound, and the low volatile solvent, and a binder as a principal component on a base material.

[Claim 2] The heat-reversible record sheet according to claim 1 characterized by having the protective layer which contains an ultraviolet ray absorbent on a heat-reversible record layer.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention is a thing for sensible-heat printers which shows the reversible heat discoloration which colors by heating from a colorless state in a detail more, and is decolorized by natural neglect about the heat-reversible record sheet which presents discoloration in reversible according to a temperature change, which can be used repeatedly and which carries out record sheet Seki.

[0002]

[Description of the Prior Art] The printing system using devices, such as a word processor, has spread even through the general home widely including office. In creation of the document by this device, a drawing, etc., in case the screen displayed on the display after an input is usually printed, the work checked once it prints out, since there are not a check of the text on a display, a layout, a miswritten word, etc., proofreading, and enough correction a lameness crack is performed. By the way, even if check work is generally done on a display, the work which needs correction further by print-out often arises. Although the example a special means is not used now for a print required for these checks, proofreading, and correction, but print out in a thermal paper recently [ part ], make a check, proofreading, and correction, and are carrying out the hot printing print by the ink ribbon in the last print is also, it is the actual condition in many to carry out the usual print and to carry out a check, proofreading, and correction. Therefore, by the sensible-heat printer using a thermal head, the futility of articles of consumption, such as a form and an ink ribbon, has occurred.

[0003] The form reproduction print method which used the thermal printer for JP,60-52388,A is shown. Using the thermostat sheet which applied the sensible-heat material which is a thing aiming at reuse of a print sheet, and is reversible in low-temperature atmosphere like  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$ , it cools less than to the degree of low temperature, for example, 5 degrees C, and this is again used as a record medium, when carrying out a reuse. However, there are problems, such as needing a cooling system for elimination of the content of printing for that sensible-heat material is coloring for using it for the purpose of this invention, a thing with bad (in  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$ , it changes from yellow to yellow orange) contrast, and a reuse.

[0004] Since it can delete easily by natural neglect after having a temporary memory and checking and correcting the contents of printing, such as a document by the sensible-heat printer, and a drawing, the heat-reversible record sheet for aiming at use sensible-heat-repeatedly printers which the artificer of this application produced using the already invented leuco \*\* heating coloring type heat-reversible discoloration material can be used repeatedly simple.

[0005] However, when the aforementioned heat-reversible record sheet is exposed under a fluorescent lamp for a long time, or when it exposes to sunlight, there is a problem which discoloration of the natural complexion section produces.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is offering the heat-reversible record sheet which solved the above-mentioned problem and raised lightfastness.

[0007]

[Means for Solving the Problem] As a result of examining many things in view of the above-mentioned problem, this invention to a base material An electron-donative coloration nature organic compound, It is the heat-reversible record sheet which has the record layer which applied with the binder the microcapsule which connoted the electronic receptiveness compound, the discoloration temperature control compound, and the low volatile solvent. Which portion of this record sheet contains the ultraviolet ray absorbent, or it finds out that lightfastness is remarkably improved by preparing further the protective layer which made the ultraviolet ray absorbent contain on this record layer, and came to complete this invention.

[0008] this invention to a base material Namely, an electron-donative coloration nature organic compound, an electronic receptiveness compound, It considers as a record medium by applying with a binder the

microcapsule which connoted the discoloration temperature control compound and the low volatile solvent. In the heat-reversible record sheet aiming at the repeat use which forms a picture and can eliminate a picture again by natural neglect by printing a character, a sign, etc. to this record medium using a thermal head It is the heat-reversible record sheet characterized by preparing the protective layer which which portion of this record sheet contained [ protective layer ] the ultraviolet ray absorbent, or made the ultraviolet ray absorbent contain on this record medium. The improvement in heat-reversible record sheet lightfastness is because the ultraviolet ray absorbent has prevented the photolysis of organic compounds, such as a leuco color in a record layer, and a binder.

[0009] As an ultraviolet ray absorbent used for this invention here For example, 2, 4-dihydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophenone, a 4-dodecyloxy-2-hydroxy benzophenone, 2, 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2, 2'-dihydroxy -4, a 4'-dimethoxy benzophenone, 2, 2', 1, the 4' - tetrapod hydroxy benzophenone and 2-hydroxy-4-methoxy -2' carboxy benzophenone, A 2-hydroxy-4-oxo-benzyl benzophenone, a 2-hydroxy-4-chlorobenzo phenon, A 2-hydroxy-5-chlorobenzo phenon, a 2-hydroxy-4-methoxy-4'-methyl benzophenone, A 2-hydroxy-4-n-heptoxy benzophenone, 2-hydroxy - 3, 6-dichloro-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy - 3, a 6-dichloro-4-ethoxy benzophenone, Benzophenone system ultraviolet ray absorbents, such as 2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-MECHIRUAKURIRUOKISHI) propoxybenzophenone, 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, 2-(2' - hydroxy-3', 5'-JITA challis buthylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3' - tertiarybutyl -5'-methylphenyl) benzotriazol, 2-(2' - hydroxy-4'-octoxy) benzotriazol, A 2-(2' - hydroxy-3', 5'-JITA challis buthylphenyl)5-chlorobenzo triazole, A 2-(3'-tertiarybutyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)5-chlorobenzo triazole, 2-(2'-hydroxy-5-methoxyphenyl) benzotriazol, Benzotriazol system ultraviolet ray absorbents, such as 2-(2'-hydroxy-5-ethoxy phenyl) benzotriazol, A phenyl SARISHI rate, P-octyl phenyl SARISHI rate, P-tertiarybutyl phenyl SARISHI rate, Salicylic acid phenyl ester system ultraviolet ray absorbents, such as a carboxyphenyl SARISHI rate, a methylphenyl SARISHI rate, and a dodecyl phenyl SARISHI rate, Or P-methoxy benzylidene dimethyl-malonate ester, the 2-ethylhexyl-2-cyano -3, 3' diphenyl acrylate, The ethyl-2-cyano -3, 3'-diphenyl acrylate, 3, a 5-JITA challis butyl-P-hydroxybenzoic acid, Although resorcinol monochrome benzoate [ which carries out transposition by ultraviolet rays and serves as a benzophenone ], 2, 4-di-tertiary-butyl phenyl, 3, and 5-JITA challis butyl-4-hydroxy benzoate etc. is raised, these examples do not limit this invention. these are independent -- or it is used by two or more sorts, mixing

[0010] Although the thing of a water soluble polymer and a macromolecule water emulsion can be used for the membrane formation nature resin binder which makes the above-mentioned ultraviolet ray absorbent contain, and makes a protective layer form on a record layer The water soluble polymer can be used preferably, as an example of a water soluble polymer For example, polyvinyl alcohol, denaturation polyvinyl alcohol, starch, and its derivative, A cellulosic (a methyl cellulose, a methoxy cellulose, hydroxyethyl cellulose, etc.), Casein, gelatin, a polyvinyl pyrrolidone, a styrene maleic anhydride copolymer, An isobutylene-maleic-anhydride copolymer, a diisobutylene-maleic-anhydride copolymer, A polyacrylamide, a denaturation polyacrylamide, a methyl-vinyl-ether-maleic-anhydride copolymer, Carboxy denaturation polyethylene, polyvinyl alcohol / acrylamide block copolymer, A melamine formaldehyde resin, a formaldehyde resin, etc. are mentioned. as a water emulsion For example, polyvinyl acetate, polyurethane, styrene / butadiene copolymer, Styrene / butadiene / acrylic copolymer, a polyacrylic acid, polyacrylic ester, a vinyl chloride, a vinyl acetate copolymer, poly butyl methacrylate, ethylene / vinyl acetate copolymer, etc. are mentioned. these are independent -- or if it is mixed and used and the need is accepted further, a curing agent may be added and a resin may be stiffened

[0011] Although there is no limit special to the coating method of a protective layer and the amount of coating, about the amount of coating, it is desirable that coating weight carries out coating two or more 1 g/m by the solid content on this record medium so that it may become 3 - 15 g/m<sup>2</sup> still more desirably. In the heat-reversible record sheet of this invention, since sticking at the time of record is prevented, various additives can also be added and used for a protective layer.

[0012] There is an inorganic and organic loading material as an additive used by this invention. For example, an aluminum hydroxide, heavy and a precipitated calcium carbonate, a zinc oxide, Titanium oxide, a barium sulfate, silica gel, the activated clay, talc, a clay satin white, A kaolinite, a baking kaolinite, the diatom earth, a synthetic kaolinite, a polyolefine grain, a polystyrene grain, a formaldehyde-resin particle, etc. are mentioned. as lubricant There are waxes. For example, octadecanamide, a zinc stearate, A palmitic-acid amide, oleic amide, a lauric-acid amide, ethylene-bis-stearylamine, Methylene-bis-stearylamine, a MECHIRORU stearyl amide, paraffin wax and also higher alcohol, a higher fatty acid, higher-fatty-acid ester, etc. may be added to the aforementioned membrane formation nature resin, and a protective layer may be formed.

[0013] the electron-donative coloration nature organic compound used for this invention is independent --

or although two or more sorts are mixed and it is applied, it is \*\*\*\* before coloring matter of colorlessness or light color in itself, for example, there are a triphenylmethane-color phthalide system compound, a fluoran system compound, a SUPIRO pyran system compound, an in DORINO phthalide system compound, etc.

[0014] It is not limited especially although it is desirable to select the material colored in black, blue, green, etc. to the check of the text which is the purpose of this invention, a layout, a miswritten word, etc., proofreading, and correction.

[0015] The following is mentioned as an example of an electron-donative coloration nature organic compound. A 3 and 3-screw (p-dimethylamino phenyl)-phthalide, 3, and 3-screw (p-dimethylamino phenyl)-6-dimethylamino phthalide (alias Crystal-Violet lactone), 3-diethylamino-7-(o-crawl ANIRINO) fluoran, 3-dibutylamino-7-(o-crawl ANIRINO) fluoran, 3-pyrrolidino-6-methyl-7-anilino fluoran, 3-diethylamino-6-methyl-7-anilino fluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-anilino fluoran, 3-N-methyl-N-isopropylamino-6-methyl-7-anilino fluoran, 3-N-methyl-N-isobutyl amino-6-methyl-7-anilino fluoran, 3-N-methyl-N-amyl amino-6-methyl-7-anilino fluoran, 3-N-methyl-N-isoamylamino-6-methyl-7-anilino fluoran, 3-N-methyl-N-cyclohexylamino-6-methyl-7-anilino fluoran, 3-N-p-tolyl-N-ethylamino-6-methyl-7-anilino fluoran, 3-diethylamino-6-crawl-7-anilino fluoran, 3-diethylamino-5-methyl-7-dibenzylamino fluoran, 3-N-ethyl-N-(2-ethoxy propyl) amino-6-methyl-7-anilino fluoran, Benzoyl leuco MECHIRE ruble, a 6'-chloro-8'-methoxy benzoin DORINO-SUPIRO pyran, 3 and 3-screw (1-ethyl-2-methyl-8-IRU) phthalide, 3-screw (2-phenylindole-3-IRU) phthalide, 3-diethylamino-6-methyl-7-xylidino fluoran, 3-G n-butylamino-6-methyl-7-xylidino fluoran, 3-pyrrolidino-6-methyl-7-xylidino fluoran, 3-(N-cyclohexyl-N-methyl) amino-6-methyl-7-xylidino fluoran, 3-(N-P-TORITORU-N-methyl) amino-6-methyl-7-xylidino fluoran, 3-diaryl amino-6-methyl-7-xylidino fluoran, 3-(N-ethoxy ethyl-N-ethyl) amino-6-methyl-7-xylidino fluoran, 3-diethylamino-6-crawl-7-xylidino fluoran, 3-G n-butylamino-6-crawl-7-xylidino fluoran, 3-(N-cyclohexyl-N-methyl) amino-6-crawl-7-xylidino fluoran, 3-(N-P-tolyl-N-methyl) amino-6-crawl-7-xylidino fluoran, 3 Diethylamino-6-methyl-7-2'-chloroanilino fluorane, 3 (N-cyclohexyl-N-methyl) Amino-6-methyl-7-2'-chloroanilino fluorane, 3-(N-P-tolyl-N-methyl) amino-6-methyl-7-2', 4'-dichloroanilino fluoran and 3-diethylamino-6-methyl-7-2', 4'-dichloroanilino fluoran, etc. are mentioned.

[0016] Next, although the electronic receptiveness compound used for this invention which makes the aforementioned electron-donative coloration nature organic compound color by heating can be chosen from the developers currently generally used for the thermal paper. It compares with the system decolorized in reversible by heating, as a desirable electronic receptiveness compound, narrow especially the selection range Gallates, such as a gallic-acid dodecyl, a gallic-acid cetyl, and gallic-acid stearyl. Para hydroxybenzoic-acid ester, such as the Para hydroxybenzoic-acid methyl, ethyl para-hydroxybenzoate, and the Para hydroxybenzoic-acid propyl. There are a phenolic hydroxyl group content compound or ureas, such as PUROTO catechu acid stearyl and a PUROTO catechu acid benzyl, etc. [such as PUROTO catechu acid ester,]

[0017] As a discoloration temperature control agent, the alcohols of a high-boiling point, ester, and acid amides. Carboxylic acids, ether, and ketones are mentioned. For example, lauryl alcohol, A myristyl alcohol, cetyl alcohol, a stearyl alcohol, A behenyl alcohol, myristic-acid stearyl, a palmitic-acid propyl, Stearin acid ethyl, a butyl stearate, glycerol tristearate, There are the glycerol TORIMIRI State, propylene-glycol distearate, the glycerol monochrome cetyl ether, a myristic acid, a palmitic acid, a lauric acid, the JIDESHIRU ether, a didodecyl ether, octadecanamide, etc.

[0018] The low volatile solvent used for this invention. An alkyl naphthalene system compound, a diaryl alkane system compound, They are an alkyl biphenyl system compound, a terphenyl system compound, a triaryl methane system compound, etc. For example, ethyl naphthalene, butyl naphthalene, hexyl naphthalene, A dimethylnaphtalene, diethyl naphthalene, dipropyl naphthalene, Diisopropyl naphthalene, methylpropyl naphthalene, ethyl propyl naphthalene, Methyl butyl naphthalene, dimethyl propyl naphthalene, a 1-methyl-1-dimethylphenyl-1-phenylmethane, There are a 1-methyl-1-ethyl phenyl-1-phenylmethane, a dimethyl biphenyl, a diethyl biphenyl, a diisopropyl biphenyl, hydrogenation terphenyl, TORITORUIRU methane, etc.

[0019] Although the mixing ratio of each component needs to choose a suitable ratio by the physical properties of the material to be used, it is quite wide range in fact, and can choose, and the range of 1:1-10:5-50 is suitable for the mixing ratio (weight) of an electron-donative coloration nature organic compound:electronic receptiveness compound:discoloration temperature control agent.

[0020] When the mixed ratio of a low volatile solvent has 20 - 80% of desirable range and there are at a weight ratio, there is little improvement in heat responsibility speed and coloring concentration. [too

few ] Moreover, if many [ too ], the reversibility of coloring and decolorization will become bad and especially decolorization will no longer be performed enough.

[0021] In order to deal with it for the purpose of this invention and to avoid coloring inside or in preservation, therefore, it is attained by that it is desirable that it is 40 degrees C or more - 100 degrees C or less, and it chooses the combination and the mixed ratio of each suitable component in consideration of heat responsibility etc.

[0022] In this invention, the heat-reversible discoloration material by the aforementioned composition is connoted and used for a microcapsule. Microencapsulation is for example, the coacervation method, interfacial polymerization, and in. It can use with well-known technology, such as a situ polymerization method, with the form of the microcapsule of the particle size of 1 - about 10 micrometers of numbers.

[0023] The heat-reversible record sheet aiming at repeat use of this invention can distribute the obtained microcapsule with water-soluble-polymer binders, such as polyvinyl alcohol, and can be created by applying to a base.

[0024] Bases may be the paper currently used for record of the conventional various kinds, or the purpose of printing, sheets plastic, or those composites, and are not limited especially. These bases may use the base which colored it thinly the grade which does not have trouble in check work for the purpose, such as white or discernment.

[0025]

[Example] Hereafter, an example explains this invention in detail. In addition, all the sections in an example express the "weight section."

[0026] Example 1 3-diethylamino-6-methyl-7-xylidino fluoran The one section Gallic-acid stearyl The five sections Stearyl alcohol The 15 sections Diisopropyl naphthalene ( KMC[ by the Kureha chemistry company ]- 113) The heat-reversible discoloration material which consists of the ten sections is uniformly dissolved at about 100 degrees C. Next, the heat-reversible discoloration material melt 25 above-mentioned section is dropped at the inside which warmed the 3% solution 50 of the styrene maleic anhydride copolymer adjusted to pH 4.52 section at 80 degrees C, and emulsification distribution is carried out so that it may become 1-8-micrometer minute drop using a homomixer. Agitating the obtained emulsification dispersion liquid, added melamine-formalin prepolymer ( MIRUBEN SM[ by Showa High Polymer Co., Ltd. ]- 700) 11.0g, it was made to react at 70 degrees C for 3 hours, and microcapsule dispersion liquid of 3.7 micrometers of number mean particle diameters were obtained. The polyvinyl alcohol 30 section was added to the dispersion-liquid 70 obtained section 10%, and it considered as application liquid, and it applied so that the coating weight at the time of dryness might become the paper of fine quality of basis-weight 41.4 g/m<sup>2</sup> with 15 g/m<sup>2</sup>. Furthermore, on this record layer, the following protective-layer coating liquid was applied so that the coating weight at the time of dryness might become 5.5 g/m<sup>2</sup>, and the heat-reversible record sheet was produced.

[0027]

(Protective-layer coating liquid)

2, 4-dihydroxy benzophenone The 15 sections Precipitated calcium carbonate The 20 sections Carboxy-group denaturation polyvinyl alcohol 10% solution The 50 sections Water A ball mill grinds and distributes 15 section protective-layer coating liquid enough. since -- it used

[0028] Example 2 3-diethylamino-5-methyl-7-dibenzylamino fluoran The one section Gallic-acid stearyl The five sections Stearyl alcohol The 7.5 sections Myristyl alcohol The 7.5 sections Diisopropyl naphthalene ( KMC[ by the Kureha chemistry company ]- 113) Heat-reversible discoloration material which consists of the ten sections It dissolves uniformly at about 100 degrees C. The gelatin solution 100 section is warmed at 80 degrees C 5% which adjusted pH to 7.0, and emulsification distribution is carried out so that the melt 50 section may be dropped and it may become a 1-8-micrometer minute drop using a homomixer. Next, add the gum arabic solution 120 section 5% warmed at 80 degrees C, dilute with the 70-degree-C warm water 220 section, add an acetic acid gradually 10% under churning, adjust pH to 4.3, coacervation is made to cause, and, subsequently it is 10 degrees C. After making it cool and gel, the glutaraldehyde 2 section was added 25%, pH was adjusted to 9, churning was continued for 1 hour, and microcapsule dispersion liquid of 4.0 micrometers of number mean particle diameters were obtained. The polyvinyl alcohol 30 section was added to the dispersion-liquid 300 obtained section 10%, and it considered as application liquid, and it applied to the paper of fine quality made to color it thinly the blue of basis-weight 81.4 g/m<sup>2</sup> so that the coating weight at the time of dryness might serve as 15 g/m<sup>2</sup>.

[0029] Furthermore, on this record layer, the following protective-layer coating liquid was applied so that the coating weight at the time of dryness might become 4.5 g/m<sup>2</sup>, and the heat-reversible record sheet was produced.

[0030]

(Protective-layer coating liquid)

2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-Benzotriazol The 16 sections Carboxy-group denaturation polyvinyl alcohol 10% solution The 50 sections Epichlorohydrin / 10% solution of polyamide copolymers The 20 sections Calcium carbonate The one section Water A ball mill grinds and distributes 29 section protective-layer application liquid enough. since -- it used

[0031] Example 3 3-diethylamino-6-methyl-7-xylylidino fluoran The one section Gallic-acid stearyl The five sections Stearyl alcohol The ten sections Myristyl alcohol The five sections Diisopropyl naphthalene (KMC[ by the Kureha chemistry company ]- 113) Heat-reversible discoloration material which consists of the ten sections It \*\*\*\*\*ed like the example 1. Next, microcapsule dispersion liquid were applied like the example 1.

[0032] Furthermore, on this record layer, the following protective-layer coating liquid was applied so that the coating weight at the time of dryness might become 5.5 g/m<sup>2</sup>, and the heat-reversible record sheet was produced.

[0033]

(Protective-layer coating liquid)

Silica which coated the 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone calcium carbonate The 16 sections (Mizusawa Chemical industry)

\*\* P-832 The four sections Carboxy-group denaturation polyvinyl alcohol 10% solution The 50 sections Zinc stearate The one section Water A ball mill grinds and distributes 45 section protective-layer coating liquid enough. since -- it used

[0034] The heat-reversible record sheet of the example 1 of comparison was similarly produced except having removed the ultraviolet ray absorbent in the protective layer of example of comparison 1 example 1.

[0035] The heat-reversible record sheet of the example 2 of comparison was similarly produced except having removed the ultraviolet ray absorbent in the protective layer of example of comparison 2 example 2.

[0036] The heat-reversible record sheet of the example 3 of comparison was similarly produced except having removed the protective layer containing the ultraviolet ray absorbent of example of comparison 3 example 3.

[0037] Thus, the picture was repeatedly recorded for the produced heat-reversible record sheet aiming at use using the word processor (Ricoh my report NL-1), the following evaluation examinations were performed, and the result was shown in Table 1.

[0038] The picture concentration immediately after "record concentration" record and of 10 minutes after was measured with the Macbeth concentration meter (Macbeth RD-914 type).

[0039] When image recording was carried out and it was left after record for 12 hours with "repeatability" word processor (Ricoh my report NL-1), the picture disappeared and returned to the original state. This test was repeated 10 times and viewing estimated the fall of a function.

[0040] Ethyl alcohol was made to adhere to a "chemical-resistant" this record sheet, it was left for 15 minutes under room temperature (24 degrees C) conditions, and viewing estimated stability.

[0041] It was immersed underwater, the "waterproof" this record sheet was left under room temperature (24 degrees C) conditions for 12 hours, and viewing estimated stability.

[0042] Sweat was made to adhere to a "perspiration resistance" this record sheet, day neglect was carried out under room temperature (24 degrees C) conditions, and viewing estimated stability.

[0043] Observation evaluation of the \*\*\*\* of the thermal head which produces an "abrasion-resistance" this record sheet when recording a picture using a word processor (Ricoh my report NL-1) was carried out with viewing and the scanning electron microscope.

[0044] The "daylight-proof nature" heat-reversible record sheet was exposed to the bottom of sunlight for three days, and color tone change of the sheet at that time was measured visually, concentration change was measured with the Macbeth concentration meter RD-914 type, and it evaluated.

[0045] The "fluorescent lamp-proof nature" heat-reversible record sheet was exposed to the bottom of the fluorescent lamp of 5000Lux(es) for 120 hours, and color tone change of the sheet at that time was measured visually, concentration change was measured with the Macbeth concentration meter RD-914 type, and it evaluated.

[0046] In addition, the error criterion of the evaluation examination of those other than "record concentration" is as follows.

[0047]

"Error criterion" O [ It excels. It is inferior. ] ----- \*\* ----- x [0048]

[Table 1]

項目 サンプル	記録濃度		繰返し性	耐薬品性	耐水性	耐汗性	耐摩擦性	耐日光性 (濃度上昇率) *1	耐蛍光灯性 (濃度上昇率) *1
	直後	10分後							
実施例 1	0.82	0.70	△	○	○	○	○	(130) ○	(125) ○
実施例 2	0.84	0.63	○	○	○	○	○	(200) △	(180) ○
実施例 3	0.95	0.69	○	○	○	○	○	(135) ○	(130) ○
比較例 1	0.82	0.71	△	○	○	○	○	(320) ×	(270) ×
比較例 2	0.86	0.63	○	○	○	○	○	(350) ×	(300) ×
比較例 3	0.95	0.68	○	△	△	○	△	(290) ×	(270) ×

\* 1 
$$\frac{\text{試験後の地肌部濃度}}{\text{試験前の地肌部濃度}} \times 100$$

[0049]

[Effect of the Invention] As shown in Table 1, lightfastness of the heat-reversible record sheet which prepared the protective layer which made the ultraviolet ray absorbent contain on the record layer of this invention improved remarkably, and it was very more useful than the heat-reversible record sheet which did not make this absorbent contain.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-32045

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
C 0 9 K 9/02		C 8930-4H		
		6956-2H	B 4 1 M 5/ 18	1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-191650

(22)出願日 平成3年(1991)7月31日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 後藤 寛

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】 熱可逆性記録シート

(57)【要約】

【目的】 耐光性を向上させた熱可逆性記録シートを提供すること。

【構成】 電子供与性呈色性有機化合物、電子受容性化合物、変色温度調節化合物、低揮発性溶剤を内包したマイクロカプセルとバインダーとを主成分としてなる熱可逆性記録層を基材上に有する熱可逆性記録シートにおいて、この熱可逆性記録シートの何れかの部分が紫外線吸収剤を含有していることを特徴とする熱可逆性記録シート。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子供与性呈色性有機化合物、電子受容性化合物、変色温度調節化合物、低揮発性溶剤を内包したマイクロカプセルとバインダーとを主成分とする熱可逆性記録層を基材上に有する熱可逆性記録シートにおいて、この熱可逆性記録シートの何れかの部分が紫外線吸収剤を含有していることを特徴とする熱可塑性記録シート。

【請求項2】 熱可逆性記録層の上に紫外線吸収剤を含有する保護層を有することを特徴とする請求項1記載の熱可逆性記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は温度変化に応じて可逆的に変色を呈する熱可逆性記録シートに関するもので、より詳細には無色の状態から加熱によって発色し、自然放置によって消色する可逆的な熱変色を示す繰り返し使用できる感熱プリンター用記録シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ワードプロセッサ等の機器を用いた印字システムはオフィスをはじめ一般家庭にまで広く普及されている。この機器による文書や図面等の作成では通常、入力後ディスプレイに表示された画面をプリントする際にディスプレイ上での文章、レイアウト、誤字等の確認、校正、修正は十分には行われないために、一度プリントアウトしてから確認する作業がおこなわれている。ところで一般にディスプレイ上で確認作業が行われてもプリントアウトにより更に修正を必要とする作業がしばしば生ずるものである。これらの確認、校正、修正作業に必要なプリントのために現在では特別な手段は用いられておらず、最近、一部で感熱紙にプリントアウトして確認、校正、修正作業を行ない最終プリントをインクリボンにより熱転写プリントしている例もあるが、多くは通常のプリントを行って確認、校正、修正作業を行なっているのが実情である。そのためにサーマルヘッドを用いる感熱プリンタでは、用紙やインクリボン等の消耗品の無駄が発生している。

【0003】 特開昭60-52388にサーマルプリンタを用いた用紙再生プリント方式が提示されている。これは印刷用紙の再利用を目的としたもので  $Ag_2HgI_4$  のような低温雰囲気中で可逆性のある感熱材料を塗布したサーモシートを用い、再使用する場合には低温度例えば5℃以下に冷却して再度記録媒体として使用するものである。しかし本発明の目的に使用するには感熱材料が着色していること、コントラストが悪い ( $Ag_2HgI_4$  では黄色から黄橙色に変化) こと、再使用のための印刷内容の消去に冷却装置を必要とする等の問題がある。

【0004】 本願の発明者が既に発明したロイコ系加熱発色型熱可逆性変色材料を用いて作製した繰り返し使用を目的とした感熱プリンタ用熱可逆性記録シートは、一

2

時的なメモリー機能を有し、感熱プリンタによる文書、図面等の印刷内容を確認、修正した後、自然放置により容易に抹消できるために、簡便に繰り返し使用することができる。

【0005】 しかし、前記熱可逆性記録シートを長時間蛍光灯下で露光した場合又は、太陽光に露光した場合地肌部の変色が生じる問題がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の問題を解決し、耐光性を向上させた熱可逆性記録シートを提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記の問題を鑑み、種々検討した結果、基材に電子供与性呈色性有機化合物、電子受容性化合物、変色温度調節化合物及び低揮発性溶剤を内包したマイクロカプセルをバインダーと共に塗布した記録層を有する熱可逆性記録シートであって、この記録シートの何れかの部分が紫外線吸収剤を含有しているか、あるいは、更に該記録層上に紫外線吸収剤を含有せしめた保護層を設けることにより著しく耐光性が改良されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は、基材に電子供与性呈色性有機化合物、電子受容性化合物、変色温度調節化合物及び低揮発性溶剤を内包したマイクロカプセルをバインダーと共に塗布することによって記録媒体とし、サーマルヘッドを用いて該記録媒体に文字や記号等を印刷することによって画像を形成し、自然放置によって再び画像を消去できる繰り返し使用を目的とした熱可逆性記録シートにおいて、この記録シートの何れかの部分が紫外線吸収剤を含有するか、あるいは、該記録媒体上に紫外線吸収剤を含有せしめた保護層を設けたことを特徴とする熱可逆性記録シートである。熱可逆性記録シート耐光性の向上は、紫外線吸収剤が記録層中のロイコ染料、バインダー等の有機化合物の光分解を防いでいるためである。

【0009】 ここで、本発明に使用する紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-オドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 1, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-クロロベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロロベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ヘプトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-3, 6-ジクロロ

(3)

3  
 -4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-3, 6-ジクロール-4-エトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メチルアクリルオキシ)プロポキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジターシャリーブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ターシャリーブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシ)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジターシャリーブチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-ターシャリーブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-エトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、フェニルサリシレート、P-オクチルフェニルサリシレート、P-ターシャリーブチルフェニルサリシレート、カルボキシフェニルサリシレート、メチルフェニルサリシレート、ドデシルフェニルサリシレートなどのサルチル酸フェニルエステル系紫外線吸収剤、あるいはP-メトキシベンジリデンマロン酸ジメチルエステル、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、3, 5-ジターシャリーブチル-P-ヒドロキシ安息香酸、紫外線により転位してベンゾフェノンとなるレゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジターシャリーブチルフェニル、3, 5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどがあげられるが、これらの例が本発明を限定するものでない。これらは単独又は2種以上混合して使用される。

【0010】上記紫外線吸収剤を含有せしめて記録層上に保護層を形成せしめる成膜性樹脂結着剤は、水溶性高分子及び高分子水性エマルジョンのものが使えるが、水溶性高分子の方が好ましく使え、水溶性高分子の具体例としては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、セルロース誘導体(メチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等)、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、変性ポリアクリルアミド、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、カルボキシ変性ポリエチレン、ポリビニルアルコール/アクリルアミドブロック共重合体、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられ、また、水性エマルジョンとしては、例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、

4  
 スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。これらは、単独もしくは混合して使用され、更に必要に応じて硬化剤を添加して樹脂を硬化させても良い。

【0011】保護層の塗工方法、塗工量に特別な制限はないが、塗工量については、該記録媒体上に付着量が固形分で1g/m<sup>2</sup>以上、更に望ましくは3~15g/m<sup>2</sup>となるように塗工することが好ましい。本発明の熱可逆性記録シートでは、記録時におけるスティッキングを防止する為、各種添加剤を保護層に添加して用いることもできる。

【0012】本発明で用いる添加剤としては、無機及び有機の填料があり、例えば、水酸化アルミニウム、重質及び軽質炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、シリカゲル、活性白土、タルク、クレーサチンホワイト、カオリナイト、焼成カオリナイト、ケイソウ土、合成カオリナイト、ポリオレフィン粒、ポリスチレン粒、尿素-ホルムアルデヒド樹脂粒子等が挙げられ、また、滑剤としては、ワックス類があり例えば、ステアリン酸アミド、ステアリン酸亜鉛、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド、エチレンビスステアリルアミド、メチレンビスステアリルアミド、メチロールステアリルアミド、パラフィンワックス、更には高級アルコール、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル等を前記成膜性樹脂に添加して、保護層を形成しても良い。

【0013】本発明に用いられる電子供与性呈色性有機化合物は単独又は二種以上混合して適用されるが、それ自身無色あるいは淡色の色素前区体であり、例えばトリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、スピロピラン系化合物、インドリノフタリド系化合物等がある。

【0014】本発明の目的である文章、レイアウト、誤字等の確認、校正、修正作業には黒、青、緑色等に発色する材料を選定することが好ましいが特に限定されるものではない。

【0015】電子供与性呈色性有機化合物の具体例として以下のようなものが挙げられる。3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-

(4)

5

イソプロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-イソブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-イソアミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-p-トリル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジェチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン、3-ジェチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレルブルー、6'-クロロ-8'-メトキシベンゾインドリノスピロピラン、3, 3-ビス(1-エチル-2-メチル-8-イル)フタリド、3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3-ジェチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)アミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N-P-トリトル-N-メチル)アミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N-エトキシエチル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ジェチルアミノ-6-クロル-7-キシリジノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-クロル-7-キシリジノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)アミノ-6-クロル-7-キシリジノフルオラン、3-(N-P-トリトル-N-メチル)アミノ-6-クロル-7-キシリジノフルオラン、3-ジェチルアミノ-6-メチル-7-2'-クロロアニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)アミノ-6-メチル-7-2'-クロロアニリノフルオラン、3-(N-P-トリトル-N-メチル)アミノ-6-メチル-7-2', 4'-ジクロロアニリノフルオラン、3-ジェチルアミノ-6-メチル-7-2', 4'-ジクロロアニリノフルオラン等が挙げられる。

【0016】次に、加熱によって前記電子供与性呈色性有機化合物を発色させる本発明に用いる電子受容性化合物は、感熱紙に一般に使用されている顕色剤の中から選択できるが、加熱によって可逆的に消色する系と比較してその選定範囲は狭く、特に好ましい電子受容性化合物としては、没食子酸ドデシル、没食子酸セチル、没食子酸ステアリル等の没食子酸エステル類、パラヒドロキシ安息香酸メチル、パラヒドロキシ安息香酸エチル、パラヒドロキシ安息香酸プロピル等のパラヒドロキシ安息香酸エステル類、プロトカテキュ酸ステアリル、プロトカ

6

テキュ酸ベンジル等のプロトカテキュ酸エステル類等のフェノール性水酸基含有化合物あるいは尿素などがある。

【0017】変色温度調節剤としては高沸点のアルコール類、エステル類、酸アミド類、カルボン酸類、エーテル類及びケトン類が挙げられ、例えばラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチン酸ステアリル、パルミチン酸プロピル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、グリセリントリステアレート、グリセリントリミリステート、プロピレングリコールジステアレート、グリセリンモノセチルエーテル、ミリスチン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ジデシルエーテル、ジドデシルエーテル、ステアリン酸アミド等がある。

【0018】本発明に用いる低揮発性溶剤は、アルキルナフタレン系化合物、ジアリールアルカン系化合物、アルキルビフェニル系化合物、ターフェニル系化合物、トリアリールメタン系化合物などであり、例えば、エチルナフタレン、ブチルナフタレン、ヘキシルナフタレン、ジメチルナフタレン、ジェチルナフタレン、ジプロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、メチルプロピルナフタレン、エチルプロピルナフタレン、メチルブチルナフタレン、ジメチルプロピルナフタレン、1-メチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-メチル-1-エチルフェニル-1-フェニルメタン、ジメチルビフェニル、ジェチルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル、水添ターフェニル、トリトルイルメタン等がある。

【0019】各成分の混合比は、使用する材料の物性によって適切な比率を選択する必要があるが実際にはかなり広範囲で選択することができ、電子供与性呈色性有機化合物：電子受容性化合物：変色温度調節剤の混合比(重量)は1：1～10：5～50の範囲が適当である。

【0020】低揮発性溶剤の混合比率は重量比で20～80%の範囲が好ましく、少なすぎると熱応答性速度及び発色濃度の向上は少ない。又、多すぎると発色、消色の可逆性は悪くなり、特に消色が十分行なわれなくなる。

【0021】本発明の目的には取り扱い中、或いは保存中での発色を避ける為、及び熱応答性等を考慮して40℃以上～100℃以下であることが好ましく、適当な各成分の組合せ及び混合比率を選択することによって達成される。

【0022】本発明では前記構成による熱可逆性変色材料をマイクロカプセルに内包して使用する。マイクロカプセル化は、例えばコアセルベーション法、界面重合法、in situ 重合法等公知の技術によって1～数10μm程度の粒径のマイクロカプセルの形態で用いる

(5)

7

事が出来る。

【0023】本発明の繰り返し使用を目的とした熱可逆性記録シートは得られたマイクロカプセルをポリビニルアルコール等の水溶性高分子バインダーと共に分散させ、基体に塗布することによって作成する事が出来る。

【0024】基体は従来各種の記録や印字の目的に使用されている紙、プラスチックシート、或いはそれらの複 \*

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン	1部
没食子酸ステアリル	5部
ステアリルアルコール	15部
ジイソプロピルナフタレン (呉羽化学社製 KMC-113)	10部

よりなる熱可逆性変色材料を約100℃にて均一に溶解する。次に、pH4.52に調整したスチレン-無水マレイン酸共重合体の3%水溶液50部を80℃に加温した中に、上記熱可逆性変色材料溶解物25部を滴下し、ホモミキサーを用いて1~8μm微小滴になるように乳化分散する。得られた乳化分散液を攪拌しながら、メラミン-ホルマリンプレポリマー (昭和高分子社製 ミルベンSM-700) 11.0gを加え70℃で3時間反 ※

(保護層塗液)

20

2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン	15部
軽質炭酸カルシウム	20部
カルボキシ基変性ポリビニルアルコール10%水溶液	50部
水	15部

保護層塗液についてはボールミルで充分粉碎及び分散してから用いた。

★【0028】実施例2

★

3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン

	1部
没食子酸ステアリル	5部
ステアリルアルコール	7.5部
ミリスチルアルコール	7.5部
ジイソプロピルナフタレン (呉羽化学社製 KMC-113)	10部

よりなる熱可逆性変色材料を約100℃にて均一に溶解する。pHを7.0に調整した5%ゼラチン水溶液100部を80℃に加温し、溶解物50部を滴下しホモミキサーを用いて1~8μmの微小滴になるように乳化分散する。次に80℃に加温した5%アラビアゴム水溶液120部を添加し、70℃温水220部で希釈し、攪拌下に10%酢酸を徐々に添加してpHを4.3に調整してコアセルベーションを起こさせ、次いで10℃まで冷却してゲル化させた後、25%グルタルアルデヒド2部を加えてpHを9に調整して1時間攪拌を続け個数平均粒 ☆

(保護層塗液)

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール

	16部
カルボキシ基変性ポリビニルアルコール10%水溶液	50部
エピクロルヒドリン/ポリアミド共重合体10%水溶液	20部
炭酸カルシウム	1部
水	29部

保護層塗布液については、ボールミルで充分粉碎及び分 50 散してから用いた。

8

\* 合物であっても良く、特に限定されない。これらの基体は白色或いは識別等の目的で確認作業に支障のない程度に薄く着色を施した基体を用いても良い。

【0025】

【実施例】以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。なお、実施例中の部は、すべて「重量部」を表す。

【0026】実施例1

※ 応させて、個数平均粒子径3.7μmのマイクロカプセル分散液を得た。得られた分散液70部に10%ポリビニルアルコール30部を加えて塗布液とし、坪量41.4g/m<sup>2</sup>の上質紙に乾燥時の付着量が15g/m<sup>2</sup>となるように塗布を行なった。更に、該記録層上に下記保護層塗液を乾燥時の付着量が5.5g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、熱可逆性記録シートを作製した。

【0027】

☆ 粒子径4.0μmのマイクロカプセル分散液を得た。得られた分散液300部に10%ポリビニルアルコール30部を加えて塗布液とし、坪量81.4g/m<sup>2</sup>の青色に薄く着色させた上質紙に、乾燥時の付着量が15g/m<sup>2</sup>となるように塗布を行なった。

【0029】更に、該記録層上に下記保護層塗液を乾燥時の付着量が4.5g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、熱可逆性記録シートを作製した。

【0030】

(6)

9

10

## 【0031】実施例3

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン	1部
没食子酸ステアリル	5部
ステアリルアルコール	10部
ミリスチルアルコール	5部
ジイソプロピルナフタレン（呉羽化学社製 KMC-113）	10部

よりなる熱可逆性変色材料を実施例1と同様マイクロカプセル化を行なった。次に、マイクロカプセル分散液を実施例1と同様に塗布した。

\*時の付着量が5.5g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、熱可逆性記録シートを作製した。

## 【0033】

【0032】更に、該記録層上に下記保護層塗液を乾燥 \*10

（保護層塗液）

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	16部
炭酸カルシウムをコーティングしたシリカ（水沢化学工業（株）製P-832）	4部
カルボキシ基変性ポリビニルアルコール10%水溶液	50部
ステアリン酸亜鉛	1部
水	45部

保護層塗液については、ボールミルで充分粉碎及び分散してから用いた。

## 【0034】比較例1

実施例1の保護層中の紫外線吸収剤を除いた以外は同様にして比較例1の熱可逆性記録シートを作製した。

## 【0035】比較例2

実施例2の保護層中の紫外線吸収剤を除いた以外は同様にして比較例2の熱可逆性記録シートを作製した。

## 【0036】比較例3

実施例3の紫外線吸収剤を含有する保護層を除いた以外は同様にして比較例3の熱可逆性記録シートを作製した。

【0037】このようにして作製した繰り返し使用を目的とした熱可逆性記録シートをワードプロセッサ（リコー マイリポート NL-1）を使用して画像を記録し、以下の評価試験を行ないその結果を表1に示した。

【0038】「記録濃度」記録直後及び10分後の画像濃度をマクベス濃度計（マクベス社製 RD-914型）で測定した。

【0039】「繰返し性」ワードプロセッサ（リコー マイリポート NL-1）で画像記録し、記録後12時間放置すると、画像は消え元の状態に戻った。このテストを10回繰り返し、機能の低下を目視により評価した。

「評価基準」

○-----△-----×

優れている

劣っている

## 【0048】

## 【表1】

※【0040】「耐薬品性」該記録シートにエチルアルコールを付着させ、室温（24℃）条件下で15分間放置し、安定性を目視により評価した。

【0041】「耐水性」該記録シートを水中に浸漬し、室温（24℃）条件下で12時間放置し、安定性を目視により評価した。

【0042】「耐汗性」該記録シートに汗を付着させ、室温（24℃）条件下で一日放置し、安定性を目視により評価した。

【0043】「耐摩擦性」該記録シートをワードプロセッサ（リコー マイリポート NL-1）を使用して画像を記録する時に生ずるサーマルヘッドの擦れを目視及び走査電子顕微鏡で観察評価した。

【0044】「耐日光性」熱可逆性記録シートを太陽光下に3日間暴露し、その時のシートの色調変化を目視で、濃度変化をマクベス濃度計RD-914型で測定し評価した。

【0045】「耐蛍光灯性」熱可逆性記録シートを500Luxの蛍光灯下に120時間暴露し、その時のシートの色調変化を目視で、濃度変化をマクベス濃度計RD-914型で測定し評価した。

【0046】尚、「記録濃度」以外の評価試験の評価基準は以下の通りである。

※ 【0047】

(7)

項目 サンプル	記録濃度		繰返し性	耐薬品性	耐水性	耐汗性	耐摩擦性	耐日光性 (濃度上昇率) *1	耐蛍光灯性 (濃度上昇率) *1
	直後	10分後							
実施例 1	0.82	0.70	△	○	○	○	○	(130) ○	(125) ○
実施例 2	0.84	0.63	○	○	○	○	○	(200) △	(180) ○
実施例 3	0.95	0.69	○	○	○	○	○	(135) ○	(130) ○
比較例 1	0.82	0.71	△	○	○	○	○	(320) ×	(270) ×
比較例 2	0.86	0.63	○	○	○	○	○	(350) ×	(300) ×
比較例 3	0.95	0.68	○	△	△	○	△	(290) ×	(270) ×

\* 1  $\frac{\text{試験後の地肌部濃度}}{\text{試験前の地肌部濃度}} \times 100$

【0049】

【発明の効果】本発明の記録層上に紫外線吸収剤を含有させた保護層を設けた熱可逆性記録シートは、表 1 に示

20 すように、該吸収剤を含有させなかった熱可逆性記録シートより著しく耐光性が向上し、極めて有用なものであった。